

POLY(METH)ACRYLATE RESIN, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND CURABLE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2005248135 (A)

Publication date: 2005-09-15

Inventor(s): TAKAI HIDEYUKI +

Applicant(s): DAICEL CHEM +

Classification:

- international: **C07C67/26; C07C69/54; C08F290/06; C08G59/16; C07C67/00; C07C69/00; C08F290/00; C08G59/00;** (IPC1-7): C07C67/26; C07C69/54; C08F290/06; C08G59/16

- European:

Application number: JP20040064871 20040308

Priority number(s): JP20040064871 20040308

Abstract of JP 2005248135 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new poly(meth)acrylate resin having photocurable and thermocurable properties, a method for producing the same, a curable resin composition, and a molded product obtained by curing the curable resin composition. ; SOLUTION: The poly(meth)acrylate resin is represented by general formula (I): $\text{CH} \langle \text{SB} \rangle_2 \langle \text{SB} \rangle = \text{CR} - \text{COO} - \text{Y} - \text{OCO} - \text{CR}' = \text{CH} \langle \text{SB} \rangle_2 \langle \text{SB} \rangle$ [wherein R and R' are each a hydrogen atom or methyl group, Y exhibits a partial structure produced by the ring-opening of the two epoxy groups in the diepoxy compound of 2,2-bis(3',4'-cyclohexenyl)propane or the like]. The method for producing the same, the curable resin composition, and the molded product obtained by curing the curable resin composition are provided. ; COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-248135

(P2005-248135A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

C08G 59/16

C08G 59/16

4H006

C07C 67/26

C07C 67/26

4J036

C07C 69/54

C07C 69/54

B

4J127

C08F 290/06

C08F 290/06

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2004-64871 (P2004-64871)

(22) 出願日

平成16年3月8日 (2004.3.8)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

(72) 発明者 高井 英行

広島県大竹市玖波 4-4-1

F ターム (参考) 4H006 AA01 AA02 AC48 BB17 BJ10

KA19 KC14 KE20

4J036 AB07 AB17 AC01 AC02 AD08

AD21 AF06 AF10 AG13 AH17

AH18 AJ09 AJ14 EA01 EA02

EA03 FA11 GA23 GA24 GA25

HA02

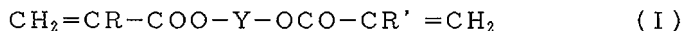
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ (メタ) アクリレート樹脂、その製造方法および硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 光硬化性および熱硬化性を有する新規なポリ (メタ) アクリレート樹脂および該樹脂の製造方法、硬化性樹脂組成物、および硬化性樹脂組成物を硬化してなる成形体を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I)



〔ここで、RおよびR' はそれぞれ水素原子またはメチル基で、Yは2, 2-ビス(3', 4'-シクロヘキセニル)プロパン等のジエポキシ化物の2個のエポキシ基が開環した部分構造を示す〕

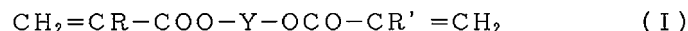
で表されるポリ (メタ) アクリレート樹脂、その製造方法、硬化性樹脂組成物、および硬化性樹脂組成物を硬化してなる成形体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

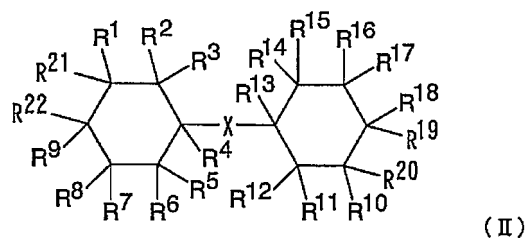
【請求項1】

下記一般式 (I)



〔ここで、Yは下記一般式 (II) で示される単位であり、RおよびR' はそれぞれ水素原子またはメチル基である〕、

【化1】



〔式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CB r}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CC l}_3)_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、 $\text{R}^1\sim\text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である。 $\text{R}^{19}\sim\text{R}^{20}$ および $\text{R}^{21}\sim\text{R}^{22}$ は、それぞれ水酸基または一般式 (I) における左右の(メタ)アクリロイル基との結合部分であり、 R^{19} と R^{20} および R^{21} と R^{22} はそれぞれ同一ではない〕

で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂。

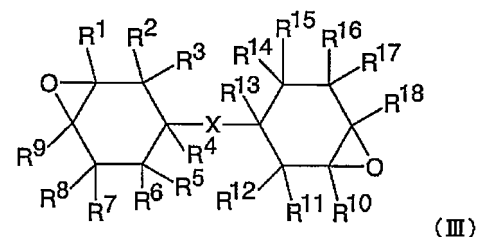
【請求項2】

一般式 (II) で示される単位において、 $\text{R}^1\sim\text{R}^{18}$ がいずれも水素原子であり、Xが $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ である請求項1に記載のポリ(メタ)アクリレート樹脂。

【請求項3】

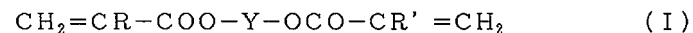
下記一般式 (III)

【化2】



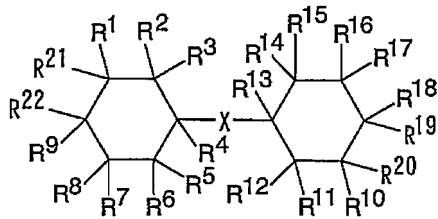
〔式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CB r}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CC l}_3)_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、 $\text{R}^1\sim\text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である〕

で示される脂環エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させることを特徴とする下記一般式 (I)



〔ここで、Yは下記一般式 (II) で示される単位であり、RおよびR' はそれぞれ水素原子またはメチル基である〕、

【化3】



(II)

〔式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である。 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{20}$ および $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{22}$ は、それぞれ水酸基または一般式 (I) における左右の(メタ)アクリルロイル基との結合部分であり、 R^{19} と R^{20} および R^{21} と R^{22} はそれぞれ同一ではない〕

で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂の製造方法。

【請求項4】

一般式 (III) における $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ がいずれも水素原子であり、Xが $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ である請求項3に記載のポリ(メタ)アクリレート樹脂の製造方法。

【請求項5】

請求項1または2に記載のポリ(メタ)アクリレート樹脂、ラジカル重合性モノマーおよび/またはオリゴマーまたはカチオン重合性モノマーおよび/またはオリゴマーおよび硬化触媒を含む硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

ラジカル重合性モノマーおよび/またはオリゴマーがエポキシ(メタ)アクリレートである請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項7】

カチオン重合性モノマーおよび/またはオリゴマーが多官能エポキシ化合物である請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項8】

請求項5～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光および熱硬化性を有する新規なポリ(メタ)アクリレート樹脂、該樹脂の製造方法、そして該樹脂を含む光硬化性樹脂組成物および熱硬化性樹脂組成物に関する。さらに本発明は、該硬化性樹脂組成物を硬化して得られる、耐熱性に優れ、高い屈折率を有する成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から機能性高分子材料として、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂が汎用されてきた。例えばこの樹脂は、感光性材料、光学材料、歯科材料、各種高分子架橋剤などの分野で使用されてきた。しかし、一般にアクリル系樹脂は耐熱性及び耐候性が不十分であり、例えば、高いレベルの耐熱性が要求される分野においては不十分であった。

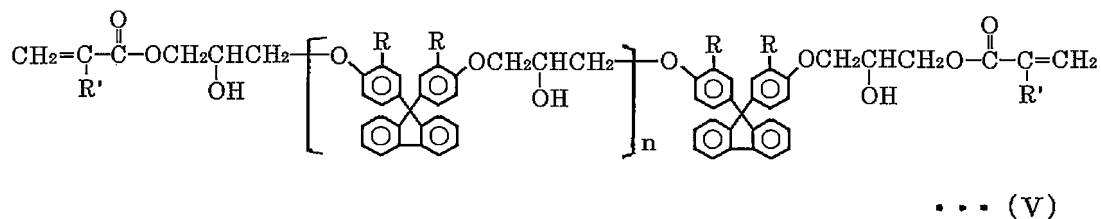
【0003】

これに対して、種々の樹脂が提案されている。例えば、特開平8-278629号公報にはフルオレン骨格を有するエポキシ樹脂が開示されている。特開平3-205417号公報、特開平4-292611号公報、特開平5-32807号公報、および特開平7-48424号公報には、次一般式 (V) で示されるフルオレン骨格を有するエポキシ(メ

タ) アクリレート樹脂が開示されている：

【0004】

【化1】



【0005】

ここでRはHまたは低級アルキル基、R' はHまたはCH₃であり、そしてnは、0～20の整数である。

【0006】

このような樹脂は、その硬化物が比較的耐熱性に優れているという特徴がある。これらの樹脂を用いることで上記の問題をある程度解決することが可能となったものの、現在における高いレベルでの要求性能を十分満足させ得るとは言えない。

【0007】

【特許文献1】 特開平8-278629号公報（実施例）

【特許文献2】 特開平3-205417号公報（実施例）

【特許文献3】 特開平4-292611号公報（実施例）

【特許文献4】 特開平5-32807号公報（実施例）

【特許文献5】 特開平7-48424号公報（実施例）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

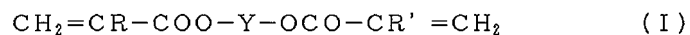
【0008】

本発明の目的は、上記従来の課題を解決するものであり、その目的とするところは、その硬化物が高硬度であり、高いレベルでの耐熱性を有する、光硬化性あるいは熱硬化性の樹脂、該樹脂の製造方法、硬化性樹脂組成物、および成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

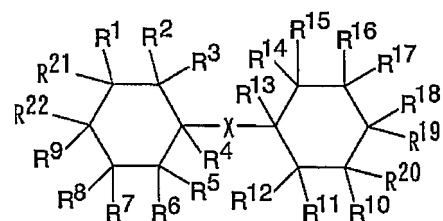
【0009】

すなわち、本発明の第1は、下記一般式（I）

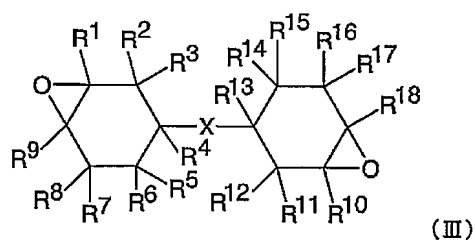


〔ここで、Yは下記一般式（II）で示される単位であり、RおよびR' はそれぞれ水素原子またはメチル基である〕、

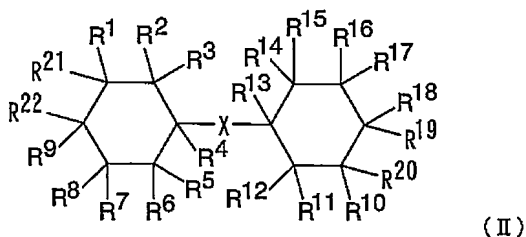
【化2】



【化3】



【化4】



[式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である。 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{20}$ および $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{22}$ は、それぞれ水酸基または一般式(I)における左右の(メタ)アクリルロイル基との結合部分であり、 R^{19} と R^{20} および R^{21} と R^{22} はそれぞれ同一ではない]

で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂の製造方法を提供する。

本発明の第4は、上記一般式(III)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ がいずれも水素原子であり、Xが $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ である上記発明3に記載のポリ(メタ)アクリレート樹脂の製造方法を提供する。

本発明の第5は、上記発明1または2に記載のポリ(メタ)アクリレート樹脂、ラジカル重合性モノマーおよび/またはオリゴマーまたはカチオン重合性モノマーおよび/またはオリゴマーおよび硬化触媒を含む硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第6は、ラジカル重合性モノマーおよび/またはオリゴマーがエポキシ(メタ)アクリレートである上記発明5に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第7は、カチオン重合性モノマーおよび/またはオリゴマーが多官能エポキシ化合物である上記発明5に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第8は、上記発明5～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を成形してなる成形体を提供する。

【発明の効果】

【0010】

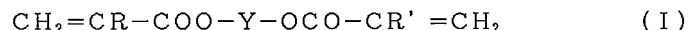
本発明によれば、このように、光硬化性および熱硬化性の性質を有する新規なポリ（メタ）アクリレート樹脂および該樹脂の製造方法、硬化性樹脂組成物、および硬化性樹脂組成物を硬化してなる成形体が提供される。

従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、例えば、各種コーティング剤、特に高い硬度と耐熱性を要求されるコーティング剤として有用である。その他、プリント配線板形成用のレジストインク、積層基板の層間絶縁膜形成用材料、イメージセンサー用保護膜形成材料、ソルダーレジスト、メッキレジスト、カラーフィルターの保護膜などに用いられる。さらに本発明の硬化性樹脂組成物は、その硬化物が高い屈折率を有すること、および基材との密着性が良好であることを利用して、光学製品用成形材料、光学材料用コーティング剤、接着剤などとして利用される。

【発明を実施するための最良の形態】

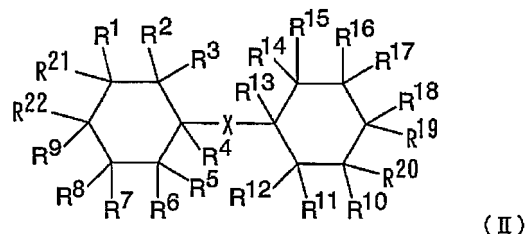
【0011】

本発明のポリ（メタ）アクリレート樹脂は、次の一般式（I）で示される。



〔ここで、Yは下記一般式（II）で示される単位であり、RおよびR'はそれぞれ水素原子またはメチル基である〕、

【化5】



(II)

〔式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である。 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{20}$ および $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{22}$ は、それぞれ水酸基または一般式（I）における左右の（メタ）アクリルロイル基との結合部分であり、 R^{19} と R^{20} および R^{21} と R^{22} はそれぞれ同一ではない〕

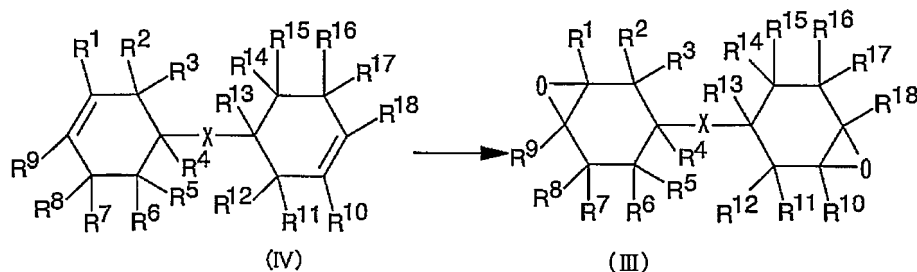
【0012】

上記一般式（I）で表されるポリ（メタ）アクリレート樹脂（以下、ポリ（メタ）アクリレート樹脂（I）ともいう）は次のようにして製造される。

【0013】

本発明の一般式（I）で表わされるポリ（メタ）アクリレート樹脂の出発原料となる脂環エポキシ化合物は下記一般式（III）で表され、ビスクロヘキシル-3，3'-ジエン骨格を持つ下記一般式（IV）で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸または過酸化水素水等によって酸化させることにより製造される。中でも、特開2002-275169号公報に記載されているように、過酢酸のような有機過カルボン酸、特に水分含有率の低い有機過カルボン酸を使用する方法で得られるものが高いエポキシ化率を有するという点で好ましい。

【化6】



一般式(III)および一般式(IV)において、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である。

上記一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物に(メタ)アクリル酸を反応させることにより、本発明のポリ(メタ)アクリレート樹脂(I)が合成される。

【0014】

本発明の製造方法において、出発原料である上記一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応は、必要に応じて適切な溶媒を用いて、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲において $5 \sim 30$ 時間、好ましくは、 $5 \sim 20$ 時間行なわれる。反応温度が 50°C より低いと反応速度が遅く、生産性の観点から好ましくない。また、反応温度が 150°C より高いと副反応が生じるため、品質および収率の観点から好ましくない。

一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸は、理論的には前者1モルに対して後者を2モル反応させれば、上記一般式(I)で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂が1モル生成し、前者1モルに対して後者を1モル反応させれば、上記一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物における一方のエポキシ基のみに(メタ)アクリル酸が付加した構造のエポキシ(メタ)アクリレート樹脂が1モル生成する。

一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物1モルに対して使用される(メタ)アクリル酸の量が2モルを超えると、付加されない(メタ)アクリル酸が上記一般式(I)で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂を主成分とする反応生成物中に残存することになる。逆に、使用される(メタ)アクリル酸の量が1モル未満になると、上記一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物の一部が上記一般式(I)で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂を主成分とする反応生成物中に残存することになる。しかしながら、得られた反応生成物に他の必要成分を加えてラジカルまたはカチオン硬化性樹脂組成物として使用する 경우가多く、また、出発原料のいずれもがラジカルまたはカチオン重合性を有しているため、本発明においては、出発原料のどちらが残存していたとしてもなんら問題はない。

例えば、生成物中にエポキシ成分がほとんど存在していない場合、すなわち、一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物1モルに対して(メタ)アクリル酸を2モル以上使用する場合、生成物はラジカル重合性の硬化性樹脂となる。逆にエポキシ成分がある程度存在している場合、すなわち、一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物1モルに対して(メタ)アクリル酸を2モル未満で使用する場合、生成物はラジカル重合性ととともにカチオン重合性も有する硬化性樹脂となる。両者の反応においては、目標とするエポキシ成分の含有量のものを得るためには、モル比の計算値よりも脂環エポキシ化合物をやや多めに使用することが好ましい。その理由は、(メタ)アクリル酸と反応せずに、エポキシ基が単に開環して水酸基を生じるだけの副反応が生じることがあるからである。

上記のように、本発明においては、出発原料の使用比率をコントロールすることにより、硬化性樹脂の用途に応じて種々の硬化特性を有するものを製造することができる。

【0015】

必要に応じて用いられ得る溶媒としては、メチルセロソルブアセート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート、3-メトキシブチル-1-アセート等のアル

キレンモノアルキルエーテルアセテート類、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類など、芳香族系のベンゼン、トルエン、キシレンなどがある。これらのうち、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチル-1-アセテートが好適である。溶媒の使用量は、出発原料1重量部に対して0~10重量部、0.1~5重量部、好ましくは、0.3~3重量部である。0.1重量部より少ないと使用する意味がなく、逆に10重量部より多いと生成物をそのまま硬化性樹脂組成物として使用する場合、形成された塗膜等の成形物にタック性が残ることがあり、また、硬化性が低下するなど悪影響が出るので好ましくない。

【0016】

上記の反応を行う場合、(メタ)アクリロイル基のラジカル重合を防止するために、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジンp-トープチルカテコール、2,5-ジ-トープチルハイドロキノン、モノ-トープチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、ジ-トープチル-p-クレゾール、2,5-ジ-トープチル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソブチルフェノールなどの重合禁止剤存在下で行うことが好ましい。

これらの重合禁止剤の添加量は一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物に対して1~10000(以下、重量基準)ppm、好ましくは、100~5000ppm、さらに好ましくは、1000ppm程度である。重合禁止剤の量が1ppm未満であると十分な重合禁止効果が得られないことがあり、10000ppmを超えると生成物の諸物性に悪影響を及ぼす恐れがある。さらに、反応は分子状酸素含有ガス雰囲気下で行うことが好ましい。酸素濃度は安全面を考慮して適宜選択される。

【0017】

また、上記の反応を行う場合、必要に応じて触媒を使用することもできる。

使用し得る触媒としては、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン化合物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン類、トリメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルアンモニウムブロマイドなどの第4級アンモニウム塩類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、オクテン酸クロム、オクテン酸コバルト、ナフテン酸クロムなどの有機金属塩類が挙げられる。触媒の添加量は、反応温度や溶媒の添加量にも依存するが、通常、一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物に対して0.01~5.0(以下、重量基準)%である。好ましくは0.1~2.0%である。0.01%より少ない場合には十分な反応速度が得られないことがあり、5.0%より多く加えると副反応が生じたり、生成物の諸物性に悪影響を及ぼす恐れがあるので好ましくない。

【0018】

さらに、本発明の硬化性樹脂組成物には、上記ポリ(メタ)アクリレート樹脂(I)以外の光または熱硬化性の(メタ)アクリレート化合物、エポキシ樹脂のような重合性モノマーおよび/またはオリゴマーおよび硬化触媒や密着助剤のような各種添加剤などが含有され得る。本発明の硬化性樹脂組成物が光硬化性樹脂組成物である場合には、該硬化性樹脂組成物には、上記ポリ(メタ)アクリレート樹脂(I)とラジカル重合性モノマーおよび/またはオリゴマーまたはカチオン重合性モノマーおよび/またはオリゴマーに加えて光ラジカル重合開始剤または光カチオン重合開始剤が、熱硬化性樹脂組成物である場合には熱ラジカル重合開始剤または熱カチオン重合開始剤が硬化触媒として使用される。

【0019】

ラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーとしては、各種の(メタ)アクリロイル基含有化合物であり、公知の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーや(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーが使用できる。(メタ)アクリロイル基を有するモノマーまたはオリゴマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、フ

エノキシエチル(メタ)アクリレート、 β -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、オクチルデシル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシフェニル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、 α -ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルフォリン、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンの3モルプロピレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンの6モルプロピレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンプロボキシトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン変性物のヘキサ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、各種PEGジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエトキシジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ラクトン変性可とう性(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の一官能ないし多官能モノマーまたはオリゴマーが挙げられ、これらの二種以上の混合物でもよい。

【0020】

使用されるラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーの添加量は一般式(I)で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂100重量部に対して1~10000重量部、好ましくは、100~8000重量部、さらに好ましくは、1000~5000重量部である。1重量部より少ない場合は、ラジカル重合性モノマーまたはオリゴマーを添加する意味がなく、逆に10000重量部より多い場合は硬化物において、一般式(I)で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂による優れた特性が出ない。

【0021】

また、カチオン重合性モノマーおよび/またはオリゴマーとしては、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステルのような分子内に1つのエポキシ基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を持つ、エポキシ(メタ)アクリレート類が使用され、例えば、グリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルや、ビスフェノールAジグリシジルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSジグリシジルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジグリシジルエーテルモノ(メタ)アクリレートなどのビスフェノール型エポキシ基含有(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカルボキシレートモノ(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシ-シクロヘキシルメチ

ル-3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレートモノ(メタ)アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート [例えば、ダイセル化学工業株式会社製のCyclomerA200] およびそのラクトン付加物などの脂環式エポキシ基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。中でも、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルおよび3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが好ましい。これらのモノマーおよび/またはオリゴマーは2種以上を使用することもできる。

【0022】

カチオン重合性モノマーおよび/またはオリゴマーとして使用される多官能エポキシ化合物としては、特に限されるものではないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂及びこれらのハロゲン化合物から選ばれる2官能エポキシ樹脂が挙げられる。

上記以外にもフェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールADノボラック型エポキシ樹脂等のノボラックエポキシ樹脂、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の芳香族エポキシ樹脂、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジリアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1, 1-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-[1-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-[4-[1-[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチル]フェノキシ]-2-プロパノール等の3官能型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート(ダイセル化学工業製セロキサイド2021)、リモネンジエポキシド(ダイセル化学工業製セロキサイド3000)、ε-カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート(ダイセル化学工業製セロキサイド2081)、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジバート(例えば、ユニオンカーバイド製ERL4226等)、エポキシ化3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびそのε-カプロラクトン付加物(ダイセル化学工業製「エポリドGT301」等GT300シリーズ)、およびエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびそのε-カプロラクトン付加物(ダイセル化学工業製エポリド「GT401」等GT400シリーズ)などの脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。使用される多官能エポキシ化合物の添加量は一般式(I)で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂100重量部に対して1~10000重量部、好ましくは、100~8000重量部、さらに好ましくは、1000~5000重量部である。1重量部より少ない場合は、多官能エポキシ化合物を添加する意味がなく、逆に10000重量部より多い場合は硬化物において、一般式(I)で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂による優れた特性が出ない。

【0023】

本発明の光硬化性樹脂組成物中に含有され得る硬化触媒である光重合開始剤は、上記ポ

リ(メタ)アクリレート樹脂(I)および必要に応じて含有される上記光硬化可能なラジカル重合性のモノマー又はオリゴマーの光重合開始剤として働く化合物および/または増感効果を有する化合物であり、光カチオン重合開始剤および光ラジカル重合開始剤がある。

【0024】

光カチオン重合開始剤としてはスルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、ジアゾニウム塩系、アレンーイオン錯体系等の化合物が使用できる。例えばスルホニウム塩系のUVACURE1590、UVACURE1591(以上、ダイセルUCB社製)、DAICAT11(ダイセル化学社製)、CD-1011(サートマー社製)、SI-60L、SI-80L、SI-100L(以上、三新化学社製)等;ヨードニウム塩系のDAICAT12(ダイセル化学社製)、CD-1012(サートマー社製);ジアゾニウム塩系のSP-150、SP-170(旭電化工業社製)が挙げられる。

光カチオン重合開始剤の中でも、上記SI-60L、SI-80L、SI-100Lは加熱によりカチオンを発生させることもできる。

【0025】

光ラジカル重合開始剤は、光照射によってラジカル重合を開始させることが可能な化合物であり、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、チオキサントン系化合物などのケトン系化合物が好ましい。

アセトフェノン系化合物としては、例えばジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

ベンジル系化合物としては、ベンジル、アニシル等が挙げられる。

ベンゾフェノン系化合物としては、例えばベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

チオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

その他の光ラジカル重合開始剤としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(ヒル-1-イル)]チタニウムなどが挙げられる。

これらの光ラジカル重合開始剤は1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

【0026】

本発明の光硬化性樹脂組成物には、必須ではないが本発明の目的の範囲内で所望により、光増感剤を配合することができる。例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体等の光増感剤を併用することにより、これらを配合しない場合に比べて硬化速度がさらに向上し、光硬化性樹脂組成物として好ましいものになる。光増感剤は、概ね、重合開始剤に対して20~300重量%程度であればよい。

これらの化合物は、その1種を単独で使用してもよく、また、2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、それ自体では光重合開始剤として作用しないが、上記の化

化合物と組み合わせて用いることにより、光重合開始剤の能力を増大させ得るような化合物を添加することもできる。このような化合物としては、例えば、ベンゾフェノンと組み合わせて使用すると効果のあるトリエタノールアミンなどの第三級アミンを挙げることができる。

【0027】

上記熱硬化性樹脂組成物に含有され得るラジカル開始剤としては、ケトンパーオキシド系、ジアシルパーオキシド系、ハイドロパーオキシド系、ジアルキルパーオキシド系、パーオキシケタール系、アルキルパーエステル系、パーカーボネート系、アゾビス系などのラジカル開始剤が用いられる。特に、ジアシルパーオキシド系あるいはアゾビス系のラジカル開始剤が好適であり、例えば過酸化ベンゾイル、 α 、 α' -アゾビス(イソブチロニトリル)などが汎用される。

【0028】

さらに、硬化触媒として、熱カチオン重合開始剤を使用することもでき、トリフェニルシランオールなどのシランオール系のカチオン触媒やアルミニウムトリシラン(アセチルアセトン)などのアルミキレート系触媒が挙げられる。これらの硬化触媒は硬化性樹脂組成物中、0.1~10重量%、好ましくは、0.2~8重量%、さらに好ましくは、0.3~5.0重量%である。0.1重量%より少ないと硬化が不十分であり、10重量%を超えると硬化物に悪影響が出る。

【0029】

上記ポリ(メタ)アクリレート樹脂(I)以外の光または熱硬化可能なアクリレート化合物は、樹脂組成物またはその硬化物に要求される物性に応じて、粘度調整剤あるいは光架橋剤等とともに所定の範囲内で配合される。これらの化合物は、その1種のみを単独で利用できるほか、2種以上を併用して使用することもできる。

【0030】

本発明の硬化性樹脂組成物に含有され得る添加剤としては、該硬化性樹脂組成物の使用目的に応じて、熱重合禁止剤、密着助剤、消泡剤、界面活性剤、可塑剤などが用いられる。

これらのうち熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジンなどが挙げられる。

密着助剤は、得られる硬化性樹脂組成物が基材に塗布される場合に、基材との接着性を向上させる目的で添加される。該密着助剤としては、好ましくは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシラン化合物(官能性シランカップリング剤)が用いられる。

消泡剤としては、例えば、シリコーン系、フッ素系、アクリル系などの化合物が挙げられる。

界面活性剤は、得られる硬化性樹脂組成物を塗布しやすくすること、得られる塗膜の平坦度を向上させることなどの目的で添加される。界面活性剤としては、例えば、シリコーン系、フッ素系、およびアクリル系の化合物が挙げられる。

可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジルなどが挙げられる。

【0031】

本発明の光硬化性樹脂組成物を光硬化させるために用いられる光(放射線を含む)としては、可視光線、紫外線、電子線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線などが使用される。経済性および効率性であるなどの点から紫外線が好適である。紫外線照射には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アーク灯、キセノンランプなどが利用される。

【0032】

本発明の硬化性樹脂組成物は、目的に応じた成形体とされる。この成形体は、組成物自体の硬化物でなる所望の形状の製品、あるいは基材上に形成された該硬化性樹脂組成物の硬化物でなる塗膜であってもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物を熱硬化させる場合は温度100～200℃、好ましくは、100～190℃、さらに好ましくは、100～180℃で、硬化時間30～600分、好ましくは、45～540分、さらに好ましくは、60～480分で硬化させることができる。硬化温度と硬化時間が上記範囲下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲上限値より高い場合、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、何れも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度が高い場合は硬化時間は短く、硬化温度が低い場合は硬化時間は長く、適宜調整することができる。

【0033】

例えば、上記ポリ(メタ)アクリレート樹脂(I)、および必要に応じて上記ポリ(メタ)アクリレート樹脂(I)以外の光または熱硬化性の(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤(光硬化性樹脂組成物の場合)、ラジカル開始剤(熱硬化性樹脂組成物の場合)、各種添加剤などを混合し、あるいは適当な溶媒中に分散もしくは溶解することにより、光硬化性あるいは熱硬化性の樹脂組成物が得られる。例えば溶媒を含む液状の組成物を基材上に塗布・乾燥し、次いで光照射しあるいは加熱することにより、基材上に硬化膜を形成することができる。あるいは、上記光硬化性あるいは熱硬化性の樹脂組成物は、必要に応じて加熱溶解し、所定の型に流し込んで光照射しあるいは加熱することにより、所望の形状の本発明の成形体が得られる。

【0034】

本発明の硬化性樹脂組成物は、具体的には、例えば、各種コーティング剤、特に高い硬度と耐熱性を要求されるコーティング剤として有用である。その他、本発明の硬化性樹脂組成物は、具体的にはカラーフィルター用レジストインク材料；電子部品の保護膜用材料(例えば、カラーフィルターを包含する液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などに用いられる保護膜の形成材料)；層間絶縁および／または平坦化膜の形成材料；プリント配線板の製造に用いられるソルダーレジスト；あるいは、液晶表示素子におけるビーズスペーサーの代替となる柱状スペーサーの形成に好適な感光性組成物；として好適に用いられる。さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は、各種光学部品(レンズ、LED、プラスチックフィルム、基板、光ディスクなど)の材料；該光学部品の保護膜形成用のコーティング剤；光学部品用接着剤(光ファイバー用接着剤など)；偏光板製造用のコーティング剤；ホログラム記録用感光性樹脂組成物原料などとして好適に利用される。

【0035】

(実施例)

以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

【0036】

【合成例1】 一般式(III)で表される脂環エポキシ化合物の合成

攪拌器、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルのジャケット付きフラスコに水36g、硫酸水素ナトリウム12.0g、イソプロピリデン-4,4'-ジシクロヘキサノール(アルドリッチ製)500g、溶媒としてソルベッソ150(エクソン化学製)500gを加えて100℃で脱水反応させた。水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、96%の収率で2,2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパンが生成していた。得られた反応液を、分液漏斗を用いて500mlのイオン交換水で洗浄した後、有機層を減圧蒸留し無色透明液状の2,2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパン387.0gを得、その純度は96.1%であった。この2,2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパン100g、酢酸エチル300gを前記と同様の1リットルのジャケット付きフラスコに仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、反応系内の温度を30℃になるように約2時間かけて、実質的に無水の過酢酸の酢酸エチル溶液307.2g(過酢酸濃度：29.1%、水分含量0.47%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、30℃で3時間熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了液を水洗し、70℃/20mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物を99.4gを得た。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度11.3%、粘度3,550cP(25℃)であり、¹HNMRからδ4.5～5ppm付近の内部二重結

合に由来するピークが消失し、 δ 2.9~3.1 ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0037】

〔実施例1〕ポリ(メタ)アクリレート樹脂(I)の合成

1000mlの四つ口フラスコ中に、上記の合成例1で得られたエポキシ化合物 200g、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド450mg、2,6-ジイソブチルフェノール100mg、およびアクリル酸106.8g、さらに溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(MMPG-AC)500gを仕込んで攪拌し、空気を毎分25mlの速度で吹き込みながら105~115℃で加熱した。経時的に酸価およびオキシラン酸素の測定を行ない、酸価が2.0mg KOH/g未満、オキシラン酸素濃度が0になるまで加熱攪拌を継続した。酸価が目標に達するまで16時間を要した。反応終了後、減圧下にてMMPG-ACを留去し、室温まで冷却して、淡黄色透明な生成物を得た。

【0038】

次にその分析結果を示す。

¹H NMR (溶媒: CDC13、内部標準: TMS、単位ppm)

エポキシ基由来のピーク3.0~3.3ppmが消失し、アクリル酸エステル由来の二重結合ピーク5.8ppm(2H)、6.05ppm(2H)、6.4ppm(2H)、およびアクリル酸とエポキシ基が反応して生成したメチンプロトンのピーク4.6~4.8ppm(2H)が確認された。

IR (KBr): 1,720cm⁻¹ (エステル基: C=O)、1,620cm⁻¹ (ビニル基: C=C)、3,070cm⁻¹ (シクロアルキル: C-H)、3500cm⁻¹ (水酸基: O-H)

IRよりエポキシ基とカルボン酸の反応により生成したエステルのC=O、水酸基およびアクリル酸由来のビニル基が確認された。

以上の分析結果より、実施例1で得られた生成物は一般式(I)で表されるポリ(メタ)アクリレート樹脂を主成分とする樹脂溶液であることが確認される。

F ターム(参考) 4J127 AA01 AA02 AA04 BB031 BB111 BB221 BC021 BC121 BD171 BE34Y
BE341 BF261 BF29Y BF291 BG04Y BG041 BG10Y BG101 BG17Y BG171
FA01 FA07 FA17 FA21 FA24 FA30 FA34 FA41